

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-366558

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内修理番号

F 1

技術表示箇所

H 0 1 M 4/90

M 9062-4K

B 0 1 J 23/89

M 8017-4G

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-139309

(22) 出願日 平成3年(1991)6月12日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 榎本 博文

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 藤谷 修三

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

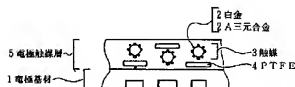
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 初期特性と安定性に優れる燃料電池用触媒を得る。

【構成】 白金と鉄とニッケルの三元系合金触媒とする。白金を担持したカーボンに鉄とニッケルの水酸化物を沈着し800乃至1000℃の温度で熱処理しついで電極触媒層上にバインダーで結着して積層する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】電極基材上に電極触媒層を有し、電極触媒層はカーボン担体上に白金と鉄とニッケルの三元合金を担持した触媒をバインダーで結着してなるものであることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】第一工程と、第二工程と、第三工程とを有し、第一工程は白金の担持されたカーボンに水酸化ニッケルと水酸化鉄を沈着させる工程であり、第二工程は前記水酸化物の沈着したカーボンを温度800ないし1000℃で熱処理して触媒を調製する工程であり、第三工程は前記触媒をバインダーで結着した電極触媒層を電極基材上に積層する工程であることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項3】請求項2記載の製造方法において、水酸化物の沈着は硝酸塩の混合溶液にアンモニア水を加えてpHを8とした懸濁液を超音波分散して均質混合液を調製しこの均質混合液を白金の担持されたカーボンと接触させるものであることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【請求項4】請求項2記載の製造方法において、熱処理は窒素気流中で行うものであることを特徴とする燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は燃料電池の電極触媒層に係り、特にその触媒物質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に燃料電池用ガス拡散電極は電気伝導性に優れた多孔質なカーボン電極基材上に、貴金属を担持した触媒粉末をポリテトラフロロエチレンで結着した電極触媒層を積層して形成される。

【0003】この電極触媒層において供給される反応ガスである酸素または水素と、リン酸電解質および触媒の三相共存が均一に起こることで電気化学的反応を直接電気エネルギーとして取り出すことができる。

【0004】図1は燃料電池の電極構造を示す模式的断面図である。燃料電池は空気または水素の流通路を有した多孔質カーボンを用いた電極基材1と、白金触媒2を担持した触媒3に適度な水性を付与するPTFE4を混合した電極触媒層5よりなっている。この電極触媒層において、供給される反応ガスである空気および水素と電解質であるリン酸が触媒粒子表面で三相共存状態を起こすことで電気化学的反応が生じて直接電気エネルギーを取り出すことができる。

【0005】従来よりリン酸型燃料電池用触媒としては高濃リン酸に対して耐食性のある白金を用いた触媒が使用されている。触媒は電極反応に極めて重要な役割を果たしており、電池の出力と寿命の向上のために触媒の活性と安定性を高めることが必要である。

【0006】従来の白金触媒の製造方法は、一般に液相

2

還元法が用いられている。具体的に説明すると白金を担持するカーボンブラックを液相中に分散し易くするために、硝酸や水酢酸等の酸処理を行い、次に塩化白金酸水溶液を担持するに必要な白金を加え、液温を40～90℃にしてから還元剤としてヒドラジンや甲酸を滴下して白金の還元を行う。

【0007】さらに触媒の活性度を高めるため白金を担持した触媒にバナジウム、クロム、コバルト、ニッケル、鉄などの第二金属成分を加えて合金化を行う。まず前述の白金を還元した触媒を再び水溶液中に分散し、第二金属の硝酸塩を添加し水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水などのアルカリ剤により第二金属を水酸化物としてカーボン表面に沈着させる。これをろ過水洗、乾燥後に不活性雰囲気中から800～1000℃の熱処理をして合金触媒を作製していた。このように白金触媒に他のIV～VIII族の遷移金属を添加した合金触媒は触媒活性の向上が図れることは周知の技術であり、さらに活性の向上と安定性を求めて白金—クロム—コバルト（特開昭49—141169号公報）、白金—鉄—コバルト（特開昭62—163746号公報）、白金—ニッケル—コバルト（特開昭63—190254号公報）等の三元系触媒も紹介されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの触媒は、初期活性に優れるものの比較的短時間で特性低下を示すため安定性の向上を図る必要が残されている。この発明は上述の点に鑑みてなされるその目的は、新規な触媒物質とその製法を開発することにより特性と安定性に優れた燃料電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば、電極基材上に電極触媒層を有し、電極触媒層はカーボン担体上に白金と鉄とニッケルの三元合金を担持した触媒をバインダーで結着してなることと、または第一工程と、第二工程と、第三工程とを有し、第一工程は白金の担持されたカーボンに水酸化ニッケルと水酸化鉄を沈着させる工程であり、第二工程は前記水酸化物の沈着したカーボンを温度800ないし1000℃で熱処理して触媒を調製する工程であり、第三工程は前記触媒をバインダーで結着した電極触媒層を電極基材上に積層する工程であることにより達成される。

【0010】

【作用】二元系触媒で比較初期活性が高く、安定性に優れた鉄とニッケルを組み合わせた白金—鉄—ニッケルの三元系合金触媒にすることで、触媒活性と安定性の両者を向上させることができる。

【0011】

【実施例】本発明を実施例に基づき説明する。アセチレンブラック等のカーボンブラックを9g秤取し200mlの純水に加える。次に白金(p1)として1gの塩化白金酸水溶液を添加して60℃に昇温する。温度が一定になった後にNa

3

0.1 2N 溶液でpH10に調整して3%ヒドラジン溶液を滴下して塩化白金酸の還元を行う。還元終了後にガラスフィルターでろ過・洗浄し乾燥することで白金担持触媒が得られる。この白金担持触媒の白金結晶子径は28Åであった。

【0012】このようにして得られた白金担持触媒の合金化を次に示す。まず白金担持触媒を純水200mlに分散する。これとは別にコバルト(Co)として0.15gの硝酸コバルトと鉄(Fe)として0.15gの硝酸鉄を秤取り純水50ml中に溶解する。さらにこの溶液中にアンモニア水を加えてpH8に調整し、超音波分散器を用いて水酸化物となった鉄とニッケルの均質混合液を作製する。この溶液を白*

4

* 金担持触媒が分散された溶液に加えてアンモニア水を滴下してpH9に調整して1～5時間十分に接触させる。そしてガラスフィルターでろ過・水洗し乾燥後に窒素気流中で800～1000℃で熱処理を行う。このようにして三元合金2Aを担持した触媒が得られる。

【0013】この方法により作製した合金化触媒の白金結晶子径は33Åであった。得られた白金-鉄-ニッケル三元系合金触媒は従来の合金触媒に比較して初期活性と安定の両者にすぐれた特性を得ることができた。表1に初期特性と1000時間後の結晶子径の変化を示す。

【0014】

【表1】

	合金成分	初期特性 300mA/cm ²	触媒の結晶子径 (Å)	
			試験前	試験後
従来技術	Pt-Cr	725	35	49
	Pt-V	710	39	62
	Pt-Ti	708	38	65
	Pt-Fe	730	33	45
	Pt-Ni	728	32	44
	Pt-Cr-Co	729	36	46
	Pt-Fe-Co	738	35	45
	Pt-Ni-Co	739	34	45
本発明	Pt-Fe-Ni	742	33	39

【0015】

【発明の効果】この発明によれば、電極基材上に電極触媒層を有し、電極触媒層はカーボン担体上に白金と鉄とニッケルの三元系合金を担持した触媒をバインダーで結着してなるものであるとすること、または第一工程と、第二工程と、第三工程とを有し、第一工程は白金の担持されたカーボンに水酸化ニッケルと水酸化鉄を沈着させる工程であり、第二工程は前記水酸化物の沈着したカーボンを温度800ないし1000℃で熱処理して触媒を作製する工程であり、第三工程は前記触媒をバインダーで結着した電極触媒層を電極基材上に積層する工程である

40

とするので、結晶子径が小さい上その経時変化が少ない三元系合金触媒が得られ、その結果特性と安定性に優れる燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池の電極構造を示す模式的断面図

【符号の説明】

- 1 電極基材
- 2 白金
- 2A 三元合金
- 3 触媒
- 50 4 P T F E

【図1】



PTO 09-3797

CC=JP DATE=19921218 KIND=A
PN=04366558

FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF
[Nenryoudenchi oyobi sono seizouhouhou]

Hirobumi Enomoto, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. March 2009

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	04366558
DOCUMENT KIND	(12):	A [PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION]
PUBLICATION DATE	(43):	19921218
APPLICATION NUMBER	(21):	03139309
APPLICATION DATE	(22):	19910612
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	H01M 4/90; B01J 23/89
INVENTORS	(72):	ENOMOTO, HIROBUMI; WARATANI, SHUZO
APPLICANT	(71):	FUJI ELECTRIC CO., LTD.
TITLE	(54):	FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF
FOREIGN TITLE	(54A):	NENRYOUDENCHI OYOBI SONO SEIZOUHOUHOU

[Claim 1] A fuel cell characterized by an electrocatalytic layer being present on an electrode substrate, the electrocatalytic layer being obtained by binding a catalyst carrying a ternary alloy consisting of platinum, iron, and nickel onto a carbon carrier by means of a binder.

[Claim 2] A method for manufacturing a fuel cell, characterized by having a first process, a second process, and a third process, the first process being a process in which nickel hydroxide and iron hydroxide are deposited on platinum-carrying carbons, the second process being a process in which the carbons having the hydroxides deposited on them are heat-treated at a temperature between 800 and 1000°C to produce a catalyst, and the third process being a process in which the electrocatalytic layer having the above catalyst bound to it by means of a binder is layered on an electrode substrate.

[Claim 3] A method defined in Claim 2 for manufacturing a fuel cell, characterized by the hydroxides being deposited by admixing aqueous ammonia to a mixed solution of nitrates to adjust the pH to 8, by ultrasonically dispersing the resultant suspension to prepare a homogeneously mixed solution, and by allowing this homogeneous mixed solution to contact carbons that carry platinum.

[Claim 4] A method defined in Claim 2 for manufacturing a fuel cell, characterized by the heat treatment being carried out under a nitrogen current.

[Detailed Description of the Invention]

* Claim and paragraph numbers correspond to those in the foreign text.

[0001]

[Industrial Field of the Invention] This invention relates to the electrocatalytic layer of a fuel cell, specifically to its catalytic material and its manufacturing method.

[0002]

[Related Art of the Invention] In general, a gas-diffused electrode for a fuel cell is made by layering on a porous carbon electrode substrate having excellent electric conductivity an electrocatalytic layer in which catalytic powder carrying a noble metal is bound by means of polytetrafluoroethylene.

[0003] The homogeneous coexistence of the three phases consisting of oxygen or hydrogen, which is the supplied reaction gas, a phosphoric acid electrolyte, and a catalyst inside the abovementioned electrocatalytic layer enables the extraction of the electrochemical reactions as direct electric energy.

[0004] Figure 1 is a schematic cross-sectional drawing of the electrode structure of a fuel cell. The fuel cell is composed of an electrode substrate 1, which is made of porous carbons having air or hydrogen passages, and an electrocatalytic layer 5, which is obtained by blending a catalyst 3 carrying a platinum catalyst 2 with PTFE 4 that demonstrates appropriate water repellency. The coexistence of the three phases, which consist of the air and hydrogen supplied as reaction gases and the phosphoric acid acting as the electrolyte, on the catalyst particle surfaces in the electrocatalytic layer generates electrochemical reactions, and electric energy can be directly extracted from it.

[0005] Conventionally, a catalyst employing platinum, which has corrosion resistance against high-temperature phosphoric acid, is utilized as the catalyst for a phosphoric acid fuel cell. The catalyst has an extremely important function in the electrode reactions, and it is necessary to increase the activity and stability of the catalyst to improve the output and life of the cell.

[0006] In general, a liquid-phase reducing method has conventionally been utilized as the method for manufacturing platinum catalysts. More concretely, carbon black carrying platinum is subjected to an acid treatment by means of nitric acid or glacial acetic acid so that it will be easily dispersed in a liquid phase. It is then combined with platinum necessary for it to carry an aqueous solution of platinic chloride, and after adjusting the liquid temperature to 40 through 90°C, the platinum is reduced by dripping hydrazine or formic acid.

[0007] To further increase the activity of the catalyst, a secondary metal component, such as vanadium, chromium, cobalt, nickel, iron, etc., is combined and alloyed with the catalyst carrying platinum. First, the above-described catalyst in which platinum has been reduced is dispersed again in an aqueous solution, and nitrate, which is the second metal, is combined with it, and the second metal is deposited on the carbon surfaces as a hydroxide by means of an alkali agent, such as potassium hydroxide, sodium hydroxide, or aqueous ammonia. This is filtered, rinsed with water, dried, and subsequently heat-treated at between 800 and 1000°C in an inert atmosphere to prepare an alloy catalyst. It is commonly known that the catalytic activity of an alloy catalyst obtained by combining

a platinum catalyst with another transition metal from groups IV through VIII in the above manner can be improved. To further achieve improved and stable activity, ternary catalysts have also been introduced. Examples include platinum/chromium/cobalt (Kokai No.59-141169), platinum/iron/cobalt (Kokai No.62-163746), and platinum/nickel/cobalt (Kokai No.63-190254).

[0008]

[Problems that the Invention is to Solve] However, these catalysts, although excellent in terms of their initial activities, exhibit property degradations in relatively short periods of time, and therefore, the need to improve their stability remains. This invention was devised in light of this point, and its aim is to supply a fuel cell having excellent properties and stability by developing a novel catalyst material and its manufacturing method.

[0009]

[Means for Solving the Problems] This invention accomplishes the abovementioned aim by forming an electrocatalytic layer on an electrode substrate, the electrocatalytic layer being obtained by: binding a catalyst carrying a ternary alloy consisting of platinum, iron, and nickel onto a carbon carrier by means of a binder; or by carrying out a first process, a second process, and a third process, the first process being a process in which nickel hydroxide and iron hydroxide are deposited on platinum-carrying carbons, the second process being a process in which the carbons having the hydroxides deposited on them are heat-treated at a temperature between 800 and 1000°C to produce a catalyst, and the third

process being a process in which the electrocatalytic layer having the above catalyst bound to it by means of a binder is layered on the electrode substrate.

[0010]

[Operation of the Invention] By using a platinum/iron/nickel ternary alloy catalyst obtained by combining iron and nickel that demonstrate excellent stability and relatively high initial activities in a binary catalyst, both catalytic activity and stability can be improved.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The present invention will be described based on an embodiment. 9g of carbon black, such as acetylene black, was admixed to 200ml of purified water. Next, 1g of a platinic chloride aqueous solution was admixed to it as platinum (pt), and the temperature of the mixture was increased to 60°C. After the temperature stabilized, the pH was adjusted to 10 by means of a 2N solution of NaOH, and a 3% hydrazine solution was dropped as droplets to reduce the platinic chloride. After the reduction was completed, [the mixture] was filtered through a glass filter, rinsed, and dried, and a catalyst carrying platinum was obtained as a result. The platinum crystallite diameter of this platinum-carrying catalyst was 28Å.

[0012] Next, the alloying of the thus-obtained platinum-carrying catalyst will be described. First, the platinum-carrying catalyst was dispersed in 200ml of purified water. Separately from this, 0.15g of cobalt nitrate and 0.15g of iron nitrate were dissolved as cobalt (Co) and iron (Fe), respectively, in 50ml of purified water. Aqueous ammonia was further

admixed to this solution to adjust the pH to 8, and a homogeneously mixed solution of iron and nickel that became hydroxides is prepared by using an ultrasonic disperser. This solution was admixed to a solution that had a platinum-carrying catalyst dispersed in it, aqueous ammonia was dropped as droplets to adjust the pH to 9, and [the elements] were allowed to contact one another thoroughly over a period of between 1 and 5 hours. Then, [the mixture] was filtered through a glass filter, was rinsed with water and dried, and was heat-treated at a temperature between 800 and 1000°C in the presence of an nitrogen airflow. In this manner, a catalyst carrying the ternary alloy 2A can be obtained.

[0013] The platinum crystallite diameter of an alloy catalyst prepared by the above method was 33Å. The obtained platinum/iron/nickel ternary alloy catalyst was excellent in terms of both initial activity and stability in comparison to conventional alloy catalysts. Changes in the initial properties and crystallite diameters measured 1000 hours later are indicated in Table 1.

[0014]

[Table 1]

	Alloy Component	Initial Properties	Crystallite Diameter of Catalyst (Å)	
		300mA/cm ²	Before Test	After Test
Conventional	Pt-Cr	725	35	49
	Pt-V	710	39	62
	Pt-Ti	708	38	65
	Pt-Fe	730	33	45
	Pt-Ni	728	32	44
	Pt-Cr-Co	729	36	46
	Pt-Fe-Co	738	35	45
	Pt-Ni-Co	739	34	45
Invention	Pt-Fe-Ni	742	33	39

[0015]

[Effects of the Invention] According to this invention, an electrocatalytic layer is disposed on an electrode substrate, and the electrocatalytic layer is obtained by: binding a catalyst carrying a ternary alloy consisting of platinum, iron, and nickel onto a carbon carrier; or by carrying out a first process, a second process, and a third process, the first process being a process in which nickel hydroxide and iron hydroxide are deposited on platinum-carrying carbons, the second process being a process in which the carbons having the hydroxides deposited on them are heat-treated at a temperature between 800 and 1000°C to produce a catalyst, and the third process being a process in which the electrocatalytic layer having the above catalyst bound to it by the binder is layered on the electrode substrate. Therefore, a ternary alloy catalyst that has small crystallite diameters and that demonstrates only little temporal changes can be obtained. As a result, a fuel cell having excellent properties and stability can be obtained.

[Brief Description of the Drawings]

[Figure 1] A schematic cross-sectional drawing showing the electrode structure of a fuel cell.

[Explanation of the Reference Numerals]

1 = electrode substrate

2 = platinum

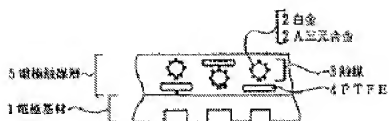
2A = ternary alloy

3 = catalyst

4 = PTFE

5 = electrocatalytic layer

[Figure 1]



Key: 1)electrode substrate; 2)platinum; 2A)ternary alloy; 3)catalyst;
5)electrocatalytic layer